

VINYL CHLORIDE-BASED RESIN COMPOSITION

Patent number: JP6306232
Publication date: 1994-11-01
Inventor: KATO MASAHARU; OMOTO MASANOBU; KAMISAKA TOSHIO
Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- **international:** C08L27/06; C08K3/20; C08K3/22; C08K3/34; C08K5/02; C08K5/56
- **euopean:**
Application number: JP19930096030 19930422
Priority number(s): JP19930096030 19930422

Report a data error here

Abstract of JP6306232

PURPOSE: To obtain the readily moldable composition useful for interior materials for aircraft, etc., having excellent flame retardance, low smoking properties, low heat generation, etc., comprising a vinyl chloride-based resin, a flame-retardant and distearylallyl adipate in a specific ratio.

CONSTITUTION: The objective composition comprises (A) 100 pts.wt. of a vinyl chloride-based resin having 56-71wt.% chlorine content, (B) 5-50 pts.wt. of at least one flame-retardant of magnesium hydroxide, hydrotalcite, antimony oxide, a molybdenum compound and a bromine compound and (C) 0.1-10 pts.wt. of distearylallyl adipate as an internal lubricant. (D) 0.1-8 pts. wt. of a coupling agent of the formula (R1 is isopropyl, etc.; R2 is dioctyl phosphate) can be added instead of the component C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-306232

(43)公開日 平成 6 年(1994)11月 1 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	K G J	9166-4 J		
C 0 8 K 3/20		7242-4 J		
3/22	K G K	7242-4 J		
3/34	K G N	7242-4 J		
5/02	K G R	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-96030

(22)出願日 平成 5 年(1993) 4 月22日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72)発明者 加藤 雅治

山口県新南陽市政所 1 - 2 - 10

(72)発明者 大元 正信

山口県新南陽市河内町 7 - 24

(72)発明者 上坂 外志夫

山口県徳山市弥生町 2 - 10

(54)【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂組成物

(57)【要約】

、【目的】航空機等の内部材として使用し得る難燃性、発煙性及び発熱性に優れた成形体を得ることができる塩化ビニル系樹脂組成物。

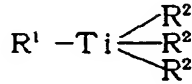
【構成】(a)塩素含有量 5 6 ~ 7 1 重量%の塩化ビニル系樹脂、(b)水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、酸化アンチモン化合物、モリブデン化合物及び臭素化合物のうち少なくとも 1 種以上の難燃剤ならびに (c)ジステアリルアジピン酸エステルからなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a)塩素含有量56～71重量%の塩化ビニル系樹脂100重量部、(b)水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、酸化アンチモン化合物、モリブデン化合物及び臭素化合物のうち少なくとも1種以上の難燃剤5～50重量部ならびに(c)ジステアリルアジピン酸エステル0.1～10重量部からなることを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項2】(a)塩素含有量56～71重量%の塩化ビニル系樹脂100重量部、(b)水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、酸化アンチモン化合物、モリブデン化合物及び臭素化合物のうち少なくとも1種以上の難燃剤5～50重量部ならびに(d)下記一般式で表されるカップリング剤0.1～8重量部からなることを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物。

【化1】



(式中、 R^1 は、ネオペンチル(ジアリル)オキシ基、イソプロピル基又はアルコキシ基を示し、 R^2 は、ジオクチルフォスフェート基、ジオクチルピロフォスフェート基、N-エチレンジアミノエチル基、m-アミノフェニル基、ヒドロキシカプロイル基、アクリル基、メタクリロイル基、ドデシルベンゼンスルフォニル基又はステアリル基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、塩化ビニル樹脂は難燃性の素材として広く使用されている。しかしながら、近年、低発熱性及び低発煙性への要求が高まりつつあるが、塩化ビニル樹脂単独ではこの要求に応えることができず、難燃剤、低発煙剤の添加や樹脂自体の難燃性、低発煙性に対する研究が行われている。

【0003】難燃性の塩化ビニル系樹脂組成物としては、塩化ビニル系樹脂に種々の難燃剤と可塑剤が添加された軟質塩化ビニル系樹脂組成物(特公昭56-5261号公報)、リン難燃剤を添加した硬質塩化ビニル系樹脂組成物(特公平1-204942号公報)、アルミナ三水合物及び炭酸ビスマスを含む塩化ビニル組成物(特開昭53-105554号公報)等が開示されている。

【0004】しかしながら、上記組成物は、いずれも航空機等の内部材の難燃基準をパスすることができないという問題点があった。

【0005】例えば、難燃性及び低発煙性を満足させるために無機系又は有機系難燃剤を添加すると、塩化ビニ

ル樹脂の衝撃強度が低下し、衝撃強度を向上させるためにアクリル系又はMBS系の強化剤を添加すると、塩化ビニル樹脂の難燃性及び低発煙性が低下するという問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、航空機の内装部材として使用可能な難燃性、低発煙性及び低発熱性に優れた成形体を得ることができる塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂(a)、難燃剤(b)及びジステアリルアジピン酸エステル(c)からなる。

【0008】本発明で使用される塩化ビニル系樹脂(a)としては、例えば、塩化ビニル樹脂;後塩素化塩化ビニル樹脂;塩化ビニルモノマーと、該塩化ビニルモノマーと共重合可能な重合性単量体との共重合体が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が使用される。

【0009】上記塩化ビニル系樹脂(a)の塩素含有量は、少なくなると耐熱性が低下し、多くなると熱流動性が低下し成形性が悪くなるので、塩素含有量は56～71重量%に限定される。

【0010】上記重合性単量体としては、反応性二重結合を有しラジカル重合開始剤により塩化ビニルモノマーと共重合可能な単量体であれば、特に限定されるものではなく、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等の α -オレフィン類;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類;ブチルビニルエーテル、セチルビニルエーテル等のビニルエーテル類;メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチルアクリレート、フェニルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類;スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル類;塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類;N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換マレイミド類等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が使用される。

【0011】また、後塩素化する方法としては、従来公知の方法が使用できるが、工業的に好ましいのは水懸濁塩素化方法である。

【0012】上記塩化ビニル系樹脂(a)の重合度は、特に限定されないが、成形性や機械的物性を考慮して、平均重合度500～1300が好ましい。

【0013】本発明で用いられる難燃剤(b)は、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、酸化アンチモン化合物、モリブデン化合物及び臭素系化合物であり、これらは単独で使用されても、2種以上併用されてもよい。

【0014】上記酸化アンチモン化合物としては、二酸

10

20

30

40

50

化アンチモン、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン等が挙げられる。

【0015】上記モリブデン化合物としては、三酸化モリブデン、二硫化モリブデン、アンモニウムモリブデート等が挙げられる。

【0016】上記臭素系化合物としては、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロムエタン、テトラブロモブタン、高ブロモ含有芳香族化合物等が挙げられる。

【0017】本発明の塩化ビニル樹脂組成物中、難燃剤の量が少なくなると難燃性が得られず、多くなると成形性や耐衝撃性が低下するので、塩化ビニル系樹脂(a) 100重量部に対して5~50重量部である。

【0018】上記ジステアリルアジピン酸エステル(c)は内滑性滑剤で、塩化ビニル樹脂と難燃剤との混練性や機械的特性、特に衝撃強度を向上するために添加される。

【0019】本発明の塩化ビニル樹脂組成物中、ジステアリルアジピン酸エステル(c)の量は少なくなると衝撃強度を向上させる効果が小さく、多くなると耐熱性等他の物性が低下するので、塩化ビニル系樹脂(a) 100重量部に対して0.1~10重量部である。

【0020】本発明の塩化ビニル樹脂組成物には、必要に応じて、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤等が添加されてもよい。

【0021】上記安定剤としては、例えば、鉛系、有機錫系、無機系のもの、例えば、二塩基性亜磷酸塩、三塩基性硫酸鉛、有機錫メルカプト、有機錫マレート、カルシウム-亜鉛系化合物、金属石鹸等が挙げられる。上記安定剤は、塩化ビニル系樹脂(a) 100重量部に対して、1~5重量部が好ましい。

【0022】上記滑剤としては、例えば、ポリエチレン系、エステル系、モンタン酸系のワックス類；ステアリン酸、ステアリン酸カルシウム等が挙げられる。

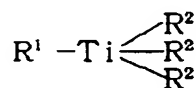
【0023】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、押出成形、カレンダー成形、ロール・プレス成形、射出成形等、従来公知の成形法で成形可能である。

【0024】本発明2の塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂(a)、難燃剤(b)及びカップリング剤(d)からなる。

【0025】本発明2に使用されるカップリング剤(d)は、塩化ビニル系樹脂(a)と難燃剤(b)との相溶性を向上させるために添加され、下記一般式で表されるものである。

【0026】

【化2】



【0027】式中、 R^1 は、ネオペンチル(ジアリル)オキシ基、イソプロピル基又はアルコキシ基を示し、 R

R^2 は、ジオクチルフォスフェート基、ジオクチルピロフォスフェート基、N-エチレンジアミノエチル基、m-アミノフェニル基、ヒドロキシカプロイル基、アクリル基、メタクリロイル基、ドデシルベンゼンスルフォニル基又はステアリル基を示す。

【0028】上記カップリング剤(d)としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-エチレンジアミノ)エチルチタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、イソプロピル(4-アミノ)ベンゼンスルホニルジ(ドデシル)ベンゼンスルホニルチタネート、アルコキシトリアクリルチタネート、アルコキシトリメタクリルチタネート、ネオペンチル(ジアリル)オキシトリネオデカノイルチタネート、ネオペンチル(ジアリル)オキシトリ(ドデシル)ベンゼンスルホニルチタネート、ネオペンチル(ジアリル)オキシトリ(ジオクチル)ホスフェートチタネート、ネオペンチル(ジアリル)オキシトリ(ジオクチル)パイロホスフェートチタネート、ネオペンチル(ジアリル)オキシトリ(N-エチレンジアミノ)エチルチタネート、ネオペンチル(ジアリル)オキシトリ(m-アミノ)フェニルチタネート、ネオペンチル(ジアリル)オキシトリヒドロキシカプロイルチタネート等が挙げられる。

【0029】本発明2の塩化ビニル樹脂組成物中、カップリング剤(d)の量は少なくなると衝撃強度を向上させる効果が小さく、多くなると耐熱性等他の物性が低下するので、塩化ビニル系樹脂(a) 100重量部に対して0.1~10重量部である。

【0030】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明する。

(実施例1~7、比較例1~8)塩化ビニル樹脂100重量部、ポリエチレン系滑剤1.2重量部、エステル系滑剤1重量部、ブチル錫メルカプト安定剤3重量部及びアクリル系加工助剤5重量部に、表1~表3に示した所定量の各成分を加えて混合した。この混合物を185℃のロール混練機で3分間混練した後、190℃で6分

10

20

30

40

50

間、 150 kg/cm^2 の圧力でプレス成形し、厚さ3 mmのプレートを得た。

【0031】上記実施例及び比較例で得られたプレートにつき下記項目の評価を行い、その結果を表1～表3にそれぞれ示した。

(a) 発熱性 (THR)

ASTM E906に準拠して、2分間における Total Heat ReleaseをOhio State University Calorimeterで測定した。

(b) 発熱性 (HRR)

ASTM E906に準拠して、Peak Heat Release RateをOhio State University Calorimeterで測定した。

(c) スモークデンシティ

ASTM E662-82に準拠して、NBS発煙性試*

* 試験機により4分後の最大煙濃度を測定した。

(d) 衝撃値

JIS K7110に準拠して、アイゾット衝撃値を測定した。

(e) 熱変形温度 (HDT)

JIS K7207に準拠して、熱変形温度を測定した。

(f) 真空成形性

真空成形機（布施真空社製「CUPF-1011-PWB」）を使用して、 180°C で160秒間加熱した後、評価用木型（直径150mm、高さ80mmの凸型円柱状木製型）により真空成形を行い、次の基準で評価した。

○：木型通り成形された、×：木型通り成形されなかった

【0032】

【表1】

		実施例			比較例			
		1	2	3	1	2	3	4
塩化ビニル系樹脂組成物（重量部）	塩化ビニル樹脂	100	100	100	100	100	100	100
	塩素化塩化ビニル樹脂	—	—	15	—	—	—	—
	アクリル強化剤	5	5	5	5	12	5	5
	ジステアрил アジピン酸エステル	1	1	2	—	—	11	—
	難燃剤	アンモニウム モリブデート	10	—	10	10	10	20
		水酸化マグネシウム	5	—	5	5	5	10
		ハイドロタルサイト	—	15	15	—	—	—
		三酸化アンチモン	—	3	3	—	—	—
		テトラプロモビス フェノールA誘導体	—	3	3	—	—	—
物性	THR ($\text{kw} \cdot \text{min}/\text{cm}^2$)	64	52	55	62	93	68	52
	HRR ($\text{kw} \cdot \text{min}/\text{cm}^2$)	63	55	53	61	87	69	54
	スモークデンシティ	185	155	125	177	235	190	141
	衝撃値 ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$)	9.1	13.5	14.3	6.5	10.3	13.8	5.5
	HDT ($^\circ\text{C}$)	65.3	66.0	67.1	66.5	66.0	56.6	64.5
	真空成形性	○	○	○	○	○	×	×

		実 施 例				
		4	5	6	7	
塩化ビニル系樹脂組成物（重量部）	塩化ビニル樹脂	100	100	100	100	
	塩素化塩化ビニル樹脂	—	—	—	15	
	衝撃改良剤	5	5	5	5	
	チタンカップリング剤A	1	—	1	2	
	チタンカップリング剤B	—	1	—	—	
	難燃剤	アンモニウム モリブデート	10	10	—	—
		水酸化マグネシウム	5	5	—	—
		ハイドロタルサイト	—	—	15	15
		三酸化アンチモン	—	—	3	3
		テトラプロモビス フェノールA誘導体	—	—	3	3
物性	THR (kw・min/cm ²)	63	60	62	60	
	HRR (kw・min/cm ²)	61	59	62	57	
	スモークデンシティ	178	185	168	142	
	衝撃値 (kg・cm/cm ²)	9.5	9.0	14.5	14.8	
	HDT (℃)	66.0	65.5	66.5	68.4	
	真空成形性	○	○	○	○	

		比較例			
		5	6	7	8
塩化ビニル系樹脂組成物 (重量部)	塩化ビニル樹脂	100	100	100	100
	塩素化塩化ビニル樹脂	—	—	—	—
	アクリル強化剤	5	12	5	5
	チタンカップリング剤A	—	—	10	—
	チタンカップリング剤B	—	—	—	—
	難燃剤				
	アンモニウム モリブデート	10	10	10	20
	水酸化マグネシウム	5	5	5	10
	ハイドロタルサイト	—	—	—	—
	三酸化アンチモン	—	—	—	—
物性	テトラプロモビス フェノールA誘導体	—	—	—	—
	THR (kw・min/cm ²)	64	85	60	52
	HRR (kw・min/cm ²)	61	80	60	54
	スモークデンシティ	175	265	157	141
	衝撃値 (kg・cm/cm ²)	6.7	9.8	8.5	5.5
	HDT (°C)	66.5	66.0	61.0	65.8
	真空成形性	○	○	×	×

【0035】尚、表1～3で使用した各成分は下記の性状を有するものである。

- ・塩化ビニル樹脂：徳山積水社製「TS-800E」
- ・塩素化塩化ビニル樹脂：徳山積水社製「HA-34F」、塩素化度64.8重量%
- ・衝撃改良剤：ローム&ハース社製「KM-334」、アクリル系衝撃改良剤
- ・ポリエチレン系滑剤：アライドシグナル社製「AC-316A」
- ・エステル系滑剤：ヘキスト社製「Wax-OP」
- ・ブチル錫メルカプト安定剤：三共有機合成社製「JF-10B」
- ・アクリル系加工助剤：ローム&ハース社製「K-125」

・ハイドロタルサイト：協和化学社製「アルカマイザー2」

・チタンカップリング剤A：ネオペンチル（ジアリル）オキシトリ（ジオクチル）パイロホスフェートチタネート

・チタンカップリング剤B：イソプロピルトリイソステアロイルチタネート

【0036】

【発明の効果】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の構成は、上述した通りであり、通常の成形法で容易に成形でき、得られた成形体は、難燃性であって低発煙性及び低発熱性を有し、機械的強度及び耐衝撃性に優れるので、航空機等の内部材として好適に使用することができる。

(7)

特開平6-306232

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C 0 8 K 5/56

識別記号

K J A

弁内整理番号

7242-4J

F I

技術表示箇所